

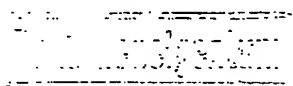
⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 10/00

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 23 693 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 23 693

⑫

Aktenzeichen: P 26 23 693.1-44

⑬

Anmeldetag: 26. 5. 76

⑭

Offenlegungstag: 2. 12. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒ ㉓

27. 5. 75 Frankreich 7516515

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zum Trockenpolymerisieren

⑦①

Anmelder: Naphtachimie S.A., Paris

⑦④

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦②

Erfinder: Caumartin, Francois; Havas, Laszlo; Martigues (Frankreich)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 26 23 693 A 1

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. K. v. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 80
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (089) 66 20 31
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTECTPATENT MÜNCHEN

1A-47 956

2623693

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

NAPHTACHIMIE
Société Anonyme
205, rue du Faubourg Saint Honoré, 75008 Paris
Frankreich

betreffend

Verfahren zum Trockenpolymerisieren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Polymerisieren von Olefinen in der Wirbelschicht, bei welchem die gasförmigen Olefine unmittelbar in feste Polymerisate oder Copolymerisate mit einem Molekulargewicht allgemein über 50 000 umgewandelt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Polymerisation von Äthylen allein oder im Gemisch mit anderen Olefinen.

Es ist bekannt, Äthylen ausgehend von einem äthylenhaltigen Gasgemisch in einem Reaktor zu polymerisieren, in welchem das in Bildung begriffene feste Polymerisat mit Hilfe eines aufsteigenden Stromes des Gasgemisches im Wirbelzustand gehalten wird. Beim Austritt aus dem Reaktor wird das

Gasgemisch allgemein abgekühlt, bevor es in den Reaktor gleichzeitig mit einer neuen Menge Äthylen zurückgeführt wird. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus einem Katalysator in Form einer Übergangsmetallverbindung, beispielsweise einer festen Verbindung des dreiwertigen Titans und eines Cokatalysators bestehend aus einer organischen Verbindung eines Leichtmetalls, allgemein einer flüssigen aluminiumorganischen Verbindung.

Um ein aktives Katalysatorsystem zu erhalten, werden diese beiden Komponenten entweder vor dem Einspeisen in den Polymerisationsreaktor oder in diesem selber in Berührung miteinander gebracht. Die zweite Arbeitsweise wird besonders empfohlen, wenn der Katalysator aus einem Feststoff besteht, weil es wenig bequem ist, ein Gemisch eines solchen Katalysators mit einem flüssigen Cokatalysator einzusetzen. Jedoch wurde, zu dem Zweck, daß der Cokatalysator schnell mit dem Katalysator in Berührung gebracht wird, die unmittelbare Einspeisung eines flüssigen Cokatalysators in den Polymerisationsreaktor bisher in der Praxis nur für ausreichend flüchtige Cokatalysatoren in Betracht gezogen, die in dem im Reaktor vorhandenen Gasgemisch schnell verdampfen und auf diese Weise mit dem Katalysator in Berührung treten. Aus diesem Grunde ist Diäthylaluminiumchlorid einer der am häufigsten empfohlenen Cokatalysatoren. Die Verwendung von Cokatalysatoren dieser Art ist aber mit Nachteilen verbunden, die in der Flüchtigkeit dieser Verbindungen begründet sind. Sie werden nämlich von dem aus dem Reaktor austretenden Gasgemisch mitgerissen, was zu einem schnellen Abfall der Polymerisationsgeschwindigkeit führt. Die mitgerissenen Cokatalysatoren können sich außerdem in den kalten Bereichen der Gasleitungen kondensieren und Polymerisationen außerhalb des Reaktors hervorrufen, wenn sie mit feinen Katalysatorteilchen, die

ebenfalls von dem Gasgemisch mitgerissen werden können, in Berührung gelangen.

Es hat sich nun gezeigt, daß man die Polymerisation von Olefinen in der Wirbelschicht in Gegenwart von festen Katalysatoren und flüssigen Cokatalysatoren mit geringer Flüchtigkeit durchführen kann, wenn man diese Cokatalysatoren getrennt vom Katalysator in den Polymerisationsreaktor einbringt und zwar auf einem Trägermaterial bestehend aus einem inerten porösen Pulver, das mit dem Cokatalysator imprägniert ist.

Die Erfindung betrifft somit die Herstellung von Polymerisaten mit einem Molekulargewicht allgemein über 50 000 ausgehend von Olefinen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 8 Kohlenstoffatomen ist, in einem Polymerisationsreaktor, in welchem das in Bildung begriffene Polymerisat mit einem aufsteigenden Trägergasstrom, der das Olefin oder Olefingemisch enthält, verwirbelt wird, in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das aus einer festen Verbindung eines Übergangsmetalls der Nebengruppen IVa, Va oder VIa des Periodensystems als Katalysator und aus einer unter den Reaktionsbedingungen flüssigen organischen Verbindung eines Metalls der Hauptgruppen II oder III des Periodensystems als Cokatalysator besteht und ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cokatalysator verwendet, dessen Dampfdruck unterhalb 1 mm Hg bei 80°C liegt und diesen Cokatalysator auf einem Trägermaterial in den Reaktor einbringt, das aus einem mit dem Cokatalysator imprägnierten inerten porösen Pulver besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise für die Herstellung von Polyäthylen oder für die Herstellung von Copolymeren aus Äthylen und einem anderen Olefin der obigen Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ angewandt.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Cokatalysator besteht vorzugsweise aus einer flüssigen aluminiumorganischen Verbindung der allgemeinen Formel $\text{AlR}'_x\text{Y}_{3-x}$, in der R' eine Alkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Y ein Wasserstoff- oder Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom und x eine beliebige Zahl von 1 bis 3 ist. Der Cokatalysator wird vorteilhafterweise in solchen Mengen eingebracht, daß das Atomverhältnis von Aluminium des Cokatalysators zu Übergangsmetall der Nebengruppen IVa, Va oder VIa des Katalysators im Bereich von 0,1 bis 50 liegt.

Das poröse Trägerpulver für den Cokatalysator besteht aus Feststoffteilchen, deren mittlerer Durchmesser $10\text{ }\mu\text{m}$ bis zu 1mm beträgt und deren Porosität charakterisiert wird durch einen Leerraum-(oder Hohlraum) Anteil von mindestens 10 %.

Als poröses Pulver wird ein anorganischer Feststoff gewählt, der unter den Polymerisationsbedingungen im wesentlichen inert ist und weder mit den Olefinen noch mit den Komponenten des Katalysatorsystems reagiert. Als Beispiel für geeignete Stoffe werden entwässerte Tonerde bzw. Aluminiumoxidhydrat, Kieselsäure, Metallsilicate wie Aluminium- und/oder Magnesiumsilicat, Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat genannt. Vorzugsweise wird für das poröse Pulver jedoch ein organischer Feststoff gewählt, der unter den Polymerisationsbedingungen beständig ist. Hierzu eignen sich besonders gut Polyolefinpulver, die insbesondere das im Verlauf des Verfahrens erzeugte Polymerisat sein können. Da der Cokatalysator mit Wasser

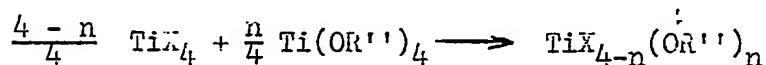
reagiert, wird vorzugsweise ein im wesentlichen trockenes poröses Pulver eingesetzt, um Verluste an Cokatalysator zu vermeiden.

Das poröse Pulver wird mit dem Cokatalysator durch einfaches mechanisches Vermischen imprägniert, beispielsweise in einem Schneckenmischer oder mit Hilfe eines Schaufel- oder Balkenmischers oder mit Hilfe eines Gases, bis ein frei fließendes trockenes Pulver erhalten wird. Je nach ihrer Beschaffenheit lassen sich die porösen Pulver mit sehr unterschiedlichen Mengen Cokatalysator imprägnieren; das Gewichtsverhältnis von Cokatalysator zu Pulver kann beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 % schwanken; dieses Verhältnis ist aber kein kritisches Merkmal der Erfindung.

Wie bereits oben angegeben enthält das Katalysatorsystem als Katalysator eine Verbindung eines Übergangsmetalls der Nebengruppen IVa, Va oder VIa des Periodensystems; infrage kommen Titan, Vanadium, Chrom, Zirkonium, Niob, Molybdän, Hafnium, Tantal, Wolfram und außerdem Thorium und Uran.

Als Übergangsmetallverbindung wird vor allem eine feste Verbindung des dreiwertigen Titans der allgemeinen Formel $TiX_{3-m}(OR'')_m$ gewählt, in der X für ein Halogenatom, meist für Chlor steht, R'' eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und m eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 3 ist. Diese Verbindungen des dreiwertigen Titans werden üblicherweise durch Reduktion, beispielsweise mit Hilfe aluminiumorganischer Verbindungen, von Verbindungen des vierwertigen Titans der allgemeinen Formel $TiX_{4-n}(OR'')_n$ erhalten, in der X und R'' den obigen Definitionen entsprechen und n eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl im Bereich von 0 bis 4 ist. Die Verbindungen der allgemeinen Formel, in der n verschieden ist

von 0 und 4 lassen sich ausgehend von berechneten Mengen eines Titantetrahalogenids der Formel TiX_4 und eines Alkyltetratitanats der Formel $Ti(OR'')_4$ entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung für eine doppelte Umsetzung



herstellen.

Die Übergangsmetallverbindung besteht vorzugsweise aus einer festen Mischverbindung aus Übergangsmetall und Magnesium; diese Verbindung kann beispielsweise durch Reaktion zwischen einer Verbindung des vierwertigen Titans und einer magnesiumorganischen Verbindung erhalten werden. Die Mischverbindungen dieser Art weisen allgemein eine hohe katalytische Aktivität auf für die Polymerisation von Olefinen.

Der Katalysator kann in Form der festen Übergangsmetallverbindung eingesetzt werden oder mit einem festen Trägermaterial, beispielsweise mit Kieselsäure-Tonerde- oder Magnesiagranulat kombiniert werden, auf dem die Übergangsmetallverbindung niedergeschlagen oder fixiert wird. Der Katalysator kann auch ein Prepolymer sein, das aus einer vorausgehenden Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in einer inerten Flüssigkeit, beispielsweise einem aliphatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart einer wie oben definierten Übergangsmetallverbindung sowie eines Cokatalysators, beispielsweise einer aluminiumorganischen Verbindung erhalten worden ist. Die Prepolymerisation wird unterbrochen, nachdem sich eine mäßige Menge Polymerisat gebildet hat, meistens bei 1 bis 500 g/mgAtom Übergangsmetall des Katalysators. Nach Abtrennen von der Flüssigkeit kann das Prepolymerisat, das die Übergangsmetallverbindung eingeschlossen enthält, unmittelbar als Feststoff

mit katalytischer Wirksamkeit eingesetzt werden. Vorzugsweise wird aber das Prepolymerisat vorher einmal oder mehrere Male mit einem Lösungsmittel, beispielsweise einem aliphatischen Kohlenwasserstoff extrahiert, um eine Porosität im Inneren der Prepolymerisatteilchen zu erzeugen, die den Zugang der Olefine zu den katalytisch wirksamen Stellen erleichtert.

Das im Polymerisationsreaktor vorhandene Polymerisat wird mit einem aufsteigenden Trägergasstrom verwirbelt, der das Olefin oder Olefingemisch sowie Wasserstoff in einem Anteil bis zu 90 Vol.-% des Gasgemisches enthält. Das Gasgemisch besteht vorteilhafterweise zu einem Teil aus dem nach Austritt aus dem Reaktor in diesen zurückgeführten Gasgemisch und zum Teil aus einer zusätzlichen oder neuen Menge Olefin oder Olefingemisch, die in die Speiseleitung eingebracht wird.

Die für die Verwirbelung des im Reaktor vorhandenen Polymerisats notwendige Geschwindigkeit des aufsteigenden Gasgemisches hängt von den physikalischen Parametern des Polymerisats und des Gasgemisches ab; die wichtigsten Parameter sind die Abmessungen der Polymerisatteilchen, das spezifische Gewicht des Polymerisats sowie die Viskosität und das spezifische Gewicht des Gasgemisches. Geschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen dm/s sind sehr gebräuchlich. Die Temperatur wird bei einem der angestrebten Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechenden Wert gehalten, ohne jedoch zu stark der Erweichungstemperatur des Polymerisats zu nahe zu kommen, um die Bildung von Polymerisat-Agglomeraten zu vermeiden. Bei der Herstellung von Polyäthylen liegt die Temperatur allgemein im Bereich von 30 bis 115°C. Die Temperatur im Reaktor wird bei dem vorgegebenen gewünschten Wert gehalten, vorzugsweise durch Abkühlen des aus dem Reaktor austretenden Gasgemisches, wodurch die Polymerisationswärme abgeführt werden kann.

Der Partialdruck des Olefins oder Olefingemisches im Reaktor hängt von der Beschaffenheit dieser Olefine sowie von der in der Vorrichtung vorherrschenden Temperatur ab und soll verhindern, daß sich die Olefine im kühleren Teil des Kreislaufes verflüssigen. In der Praxis tritt diese Gefahr nur bei den höheren Homologen von Äthylen auf; wird Äthylen polymerisiert, so wird die Temperatur bei Werten oberhalb der kritischen Temperatur von Äthylen, nahe 10°C gehalten, wobei der Gesamtdruck dann meist im Bereich von 1 bis 40 bar liegt.

Das Gasgemisch tritt mit dem im Reaktor vorhandenen Katalysator während einer begrenzten Zeitspanne, allgemein weniger als einige 10 s*. Aus diesem Grunde wird nur ein Teil des in den Reaktor eingespeisten Olefins oder Olefingemisches polymerisiert und es muß deshalb praktisch das austretende Gasgemisch in den Reaktor zurückgeführt werden. Um zu verhindern, daß das austretende Gasgemisch Polymerisatteilchen oder Katalysatorteilchen mitreißt, ist beispielsweise der Reaktor in seinen oberen Bereich mit einer Beruhigungszone verbunden, deren Querschnitt größer ist als der Reaktorquerschnitt. In dieser Beruhigungszone steigt das Gasgemisch langsamer auf als im Reaktor selbst, so daß die mitgerissenen Polymerisat- oder Katalysatorteilchen in den Reaktor zurückfallen können. Die von dem Gasgemisch mitgerissenen Teilchen können auch in einem Cyclon abgetrennt und dann in den Reaktor zurückgespeist werden und zwar vorzugsweise in den unteren oder Bodenbereich des Reaktors. Bei der Polymerisation der Olefine wird Wärme freigesetzt, die abgeführt werden muß, damit im Reaktor eine konstante Temperatur vorherrscht. Vorzugsweise wird die Wärme dadurch abgeführt, daß man das Gasgemisch, das zurückgespeist werden soll, durch einen außerhalb des Reaktors vorgesehenen Wärmetauscher führt.

*in Berührung

Die erfindungsgemäße Olefin-Polymerisation kann auch in mehreren, in Reihe geschalteten Wirbelschicht-Reaktoren durchgeführt werden. In diesem Falle wird in jedem Einzelreaktor nur ein Teil der Polymerisation durchgeführt und das in Bildung begriffene Polymerisat fließt vom ersten Reaktor der Reihe bis zum letzten. In Abwandlung dieser Arbeitsweise können bestimmte Reaktoren auch parallel geschaltet werden, so daß das in Bildung begriffene Polymerisat aus einem ersten Reaktor zwei oder mehrere nachfolgende Reaktoren speist.

Das fertige Polymerisat wird mit Hilfe verschiedener mechanischer Mittel aus dem Polymerisationsreaktor ausge-
tragen. Eine Austragsvorrichtung sieht vor, daß der untere Teil oder Bodenteil des Reaktors eine verschließbare Öffnung aufweist, die mit einer Kammer in Verbindung steht, in der ein geringerer Druck als im Reaktor herrscht. Wird die Öffnung während einer vorbestimmten Zeit geöffnet, so kann in diese Kammer die gewünschte Menge Polymerisat ausgetragen werden. Nachdem die Öffnung im Reaktorboden wieder verschlossen ist, braucht die Kammer nur mit der Außenumgebung in Verbindung gebracht zu werden, um das Polymerisat zu isolieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter praktisch konstanten Bedingungen des Betriebs oder der Reaktoren durchgeführt. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man in jedem Reaktor ein Gasgemisch mit praktisch konstanten Eigenschaften umlaufen läßt, das zum größten Teil aus dem zurückgespeisten Gasgemisch besteht.

Trotz der geringen Flüchtigkeit des erfindungsgemäß vorgesehenen Cokatalysators läuft die Polymerisation befriedigend ab. Diese Feststellung ist überraschend, weil der im Inneren der porösen Trägerteilchen vorhandene Cokatalysator nicht unmittelbar mit dem Katalysator in Berührung steht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den bisher

aufgestellten Theorien über diese Art der Polymerisation. Der Einsatz der wenig flüchtigen Cokatalysatoren bringt den Vorteil, daß die Cokatalysatoren nicht in den außerhalb des Polymerisationsreaktors befindlichen Umlaufleitungen für die Gase mitgerissen werden kann; weiterhin wird die Gefahr verringert, daß örtlich Überhitzungen im Polymerisationsreaktor auftreten. Dieser Vorteil tritt besonders zutage, wenn man einen hochaktiven Katalysator verwendet, beispielsweise einen Mischkatalysator auf der Basis von Magnesium und Übergangsmetall, wie oben angegeben.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

a) Herstellung eines Katalysators

Es wurde zunächst n-Butylmagnesiumchlorid in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl, Inhalt 5 l, mit mechanischem Rührwerk, Rückflußkühler und Heiz- bzw. Kühlmantel hergestellt. Hierzu wurden in den Reaktor unter Stickstoff sowie bei Raumtemperatur 21,9 g (900 mgAt) Magnesiumpulver, 600 ml trockenes n-Heptan, 83,3 g (900 mMol) n-Butylchlorid sowie ein Kristalljod eingebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75°C erwärmt; die Reaktion setzte ein und wurde unter diesen Bedingungen 2 h lang fortgeführt. Nach beendeter Reaktion erhielt man eine Suspension aus 900 mMol n-Butylmagnesiumchlorid in n-Heptan.

Diese Suspension wurde weiterhin unter Stickstoff auf 75°C erwärmt; darauf wurde allmählich im Verlauf von 2 h mit Hilfe einer Dosierpumpe eine Lösung aus 57 g (300 mMol) Titan-tetrachlorid und 83,3 g (900 mMol) n-Butylchlorid in 350 ml n-Heptan zugegeben. Nach beendeter Zugabe hielt man das Reaktionsgemisch unter Rühren 1 h lang bei 75°C.

Der entstandene braun-schwarze Niederschlag wurde mehrere Male mit n-Heptan gewaschen. Die Zusammensetzung des Katalysators lautete: Ti 8,3 Gew.-%, Mg 18,2 Gew.-%, Cl 73,5 Gew.-%.

b) Polymerisation von Äthylen

Es wurde in einem Wirbelschichtreaktor gearbeitet, der aus einem Stahlrohr mit Durchmesser 15 cm und aufgesetzter Beruhigungszone bestand; die Gesamthöhe des Reaktors betrug 1 m. Der Wirbelschichtrost bestand aus einer gesinterten Platte aus rostfreiem Stahl. Die Temperatur im Reaktor wurde mit Hilfe der im Kühlmantel umlaufenden Flüssigkeit konstant gehalten.

Der Reaktor enthielt 1 kg Polyäthylenpulver, das zuvor mit 30 g Tri-n-octylaluminium imprägniert worden war, dessen Dampfdruck bei 80°C erheblich unter 1 mm Hg lag (nicht meßbar). Das Pulver wurde durch einen aufsteigenden Gasstrom, Geschwindigkeit 15 cm/s, verwirbelt; der Gasstrom enthielt im Gemisch miteinander 50 Vol.-% Äthylen und 50 Vol.-% Wasserstoff. 10 g Katalysator gemäß a) wurden in den Reaktor eingebracht. Nach 6 stündiger Polymerisation bei 80°C unter Atmosphärendruck hatten sich 610 g Polymerisat gebildet; das Gewicht des Pulvers betrug 1,650 kg. Im Verlauf des Versuches wurde die Polymerisatmasse weder fest noch bildeten sich Agglomerate.

Beispiel 2

Zum Vergleich wurde Beispiel 1 wiederholt mit einer äquivalenten Menge Diäthylaluminiumchlorid, dessen Dampfdruck bei 80°C 9 mmHg beträgt. Die Polymerisation setzte ein, verlangsamte sich aber schnell und hörte nach 2 h ganz auf. Ausbeute lediglich 70 g Polymerisat.

2623693

Beispiel 3

Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber unter einem Gesamtdruck von 20 bar und in Gegenwart von lediglich 20 g Tri-n-octylaluminium polymerisiert. Nach 2stündiger Polymerisation hatten sich 1,900 kg Polyäthylen gebildet.

Beispiel 4

Zum Vergleich wurde Beispiel 3 wiederholt und zwar mit einer äquivalenten Menge Diäthylaluminiumchlorid. Nach 2 h hörte die Polymerisation auf; gebildet hatten sich nur 350 g Polymerisat, das zu einem Teil aus Agglomeraten bestand. Außerdem hatten sich auf den Wänden Krusten gebildet.

Beispiel 5

Es wurde gemäß Beispiel 3 gearbeitet mit einer äquivalenten Menge Tri-n-tetradecylaluminium, dessen Dampfdruck bei 80°C erheblich unter 1 mm Hg liegt (nicht meßbar). Nach 2stündiger Polymerisation erhielt man 1,000 kg Polyäthylen.

Beispiel 6

Beispiel 3 wurde wiederholt mit einem Gasgemisch aus 20 Vol.-% Äthylen und 80 Vol.-% Wasserstoff unter einem Gesamtdruck von 10 bar. Nach 10stündiger Polymerisation hatten sich 500 g Polymerisat gebildet.

Patentansprüche:

7288

609849/0941

1A-47 956

- 13 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit einem Molekulargewicht allgemein über 50 000 durch Trockenpolymerisieren von Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit maximal 3 Kohlenstoffatomen steht, wobei das in Bildung begriffene Polymerisat durch einen aufsteigenden Gasstrom, der das Olefin oder Olefingemisch enthält, verwirbelt wird, in Gegenwart eines Katalysatorsystems bestehend aus einer festen Verbindung eines Übergangsmetalls der Nebengruppen IVa, Va und VIa des Periodensystems als Katalysator und aus mindestens einer metallorganischen Verbindung der Hauptgruppen II und III des Periodensystems, die unter den Polymerisationsbedingungen flüssig und wenig flüchtig ist, als Cokatalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Cokatalysator mit einem Dampfdruck unter 1 mm/80°C verwendet und ihn mit Hilfe eines damit imprägnierten porösen inerten pulverigen Trägermaterials getrennt vom Katalysator in den Polymerisationsreaktor einbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Cokatalysator eine oder mehrere flüssige aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{AlR}'_x\text{Y}_{3-x}$, in der R' für eine Alkylgruppe mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, Y für ein Wasserstoff- oder ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom

steht und x eine beliebige Zahl von 1 bis 3 ist, eingesetzt und ein Atomverhältnis von Aluminium im Cokatalysator zu Übergangsmetall im Katalysator von 0,1 bis 50 einhält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial Feststoffteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 10 μ m bis zu 1 mm verwendet, deren Porosität durch einen Hohlraumanteil von mindestens 10 % gegeben ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial-Pulver eine feste anorganische Substanz wie entwässerte Tonerde bzw. Tonerdehydrat, Kieselsäure, Aluminiumsilicat und/oder Magnesiumsilicat, Calciumcarbonat und/oder Magnesiumcarbonat verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trägermaterial-Pulver ein Polymerisat, insbesondere ein Polyolefinpulver verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine Titanverbindung einsetzt.

7. Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 6 zum Polymerisieren von Äthylen ausgehend von einem Gasgemisch, das bis zu 90 Vol.-% Wasserstoff enthält, bei einem Druck von 1 bis 40 bar und einer Temperatur von 30 bis 115°C.

7286

```

      #                ##
      #
#####   ###   ##  ##   #  #####
#   #       #   ##   #   #   #
    #       #   #   #   ###
  #         #   #   #   #   #
#   #       #   #   #   #   #
#####   #####   ##  ##  ##  ##

```

Job : 50
Date: 08/11/2006
Time: 08:55:05 AM

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.